Über

Verbindungen des Furfurols

mit

aromatischen Aminen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LOVANIENSIS BIBL.

vorgelegt von

Andreas Balling
aus Würzburg.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1908.

Würzburg.
Fränkische Gesellschaftsdruckerei Würzburg G. m. b. H.
1909.

119

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: **Herr Prof. Dr. O. Fischer.**

Dekan: **Herr Prof. Dr. Wiedemann.**

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines Vaters

in Dankbarkeit gewidmet.

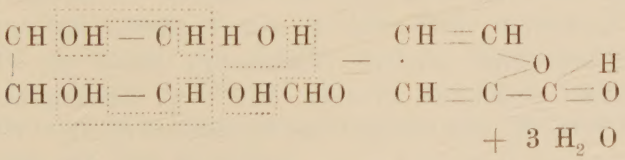
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549821_0087

Ueber Verbindungen des Furfurols mit aromatischen Aminen.

I. Theoretischer Teil.

Das Furfurol zählt unstreitig mit zu den wichtigsten unter den vielen Verbindungen der heterocyklischen Stoffe. Dies hat seinen Grund einerseits darin, dass es sich sehr leicht aus Zuckerarten bildet. Wenn man ein Kohlehydrat mit einer verdünnten Säure destilliert, entsteht Furfurol; häufig kann man schon nach blossem Aufkochen eines Zuckers mit Säure in der Flüssigkeit den Aldehyd nachweisen. Der sich hierbei abspielende Vorgang ist von Tollens[1]) aufgeklärt worden. Bei Annahme eines Zuckers mit fünf Kohlenstoffatomen gehen durch Einwirkung der Säure aus einem Molekül drei Moleküle Wasser weg:

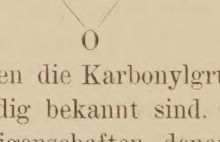
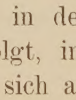


$$+ 3\ H_2O$$

Aber auch aus Hexosen wird Furfurol gebildet, wenn auch in beträchtlich geringerem Masse als bei Pentosen. Cross, Bevan und Smith[1]) fanden, dass durch Abscheidung von einem Molekül Wasser und darauffolgende komplizierte intramolekulare Umlagerung, Hexosen Furoide, das sind Fur-

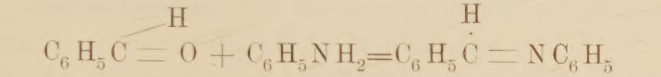
[1]) Lieb. Ann. 249, 227.

furol liefernde Substanzen bilden. Es gelang ihnen nämlich, aus Cellulose ein solches Furoid zu isolieren, ein Pentose-monoformal von der Formel $C_5H_8O_3\begin{matrix}O\\O\end{matrix}CH_2$. Dieses Produkt, das nach seinem Verhalten, sowohl als Hexose, wie als Pentose angesehen werden kann, stellt einen Übergang von sechs- zu fünfgliedrigen Zuckerarten bezw. zu Furfurol dar. Es entsteht somit aus allen Zuckerarten Furfurol, das sich sehr bequem und sicher nachweisen lässt, und deshalb zur Erkennung von Kohlehydraten namentlich für die Chemie der Lebensprozesse sehr wichtig ist.

Andrerseits erregte das Furfurol bei vielen Forschern deswegen besonderes Interesse, weil es in mehrfacher Hinsicht grosse Aehnlichkeit mit aromatischen Aldehyden, speziell mit dem Benzaldehyd zeigt. Diese, schon vor vielen Jahren von O. Fischer[1]) und von Chalmot[2]) hervorgehobene Tatsache lässt sich schon aus dem ähnlichen Bau der Moleküle beider Körper schliessen. Beim Furfurol  , wie beim Benzaldehyd  · CHO hängen die Karbonylgruppen an Ringen, die beide als sehr beständig bekannt sind. Wie das Bittermandelöl in den meisten Eigenschaften denen der fetten Aldehyde folgt, in einigen aber von ihnen stark abweicht, so verhält sich auch das Furfurol. So entsteht z. B. mit Ammoniak nicht wie in der Fettreihe ein einfaches Additionsprodukt, sondern Benzaldehyd liefert ein, Hydrobenzamid genanntes Produkt von der Zusammensetzung $(C_6H_5CH)_3N_2$ und Furfurol das Furfuramid $(C_4H_3OCH)_3N_2$, und wie durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzaldehyd zwei Moleküle dieses Körpers zu Benzoin zusammentreten, so bewirkt das Cyanid auch beim Furfurol die Kondensation zweier Moleküle zu dem vollkommen analog gebauten Furoin $C_4H_3O \cdot CO \cdot CHOH \cdot C_4H_3O$.

[1]) Ann. 206, 141.
[2]) Ann. 271, 11.

Ganz besonders wichtig und interessant ist die Analogie, welche die beiden Aldehyde in ihrem Verhalten gegen aromatische Amine zeigen. Bekanntlich reagiert der Benzaldehyd mit primären aromatischen Aminen unter Wasseraustritt. Mit Anilin z. B. entsteht Benzalanilin



Aehnlich entsteht aus Furfurol und Anilin Furalanilin:

Bei dieser Reaktion ist jedoch auch eine Verschiedenheit im Verhalten der beiden Aldehyde zu konstatieren. Der Benzaldehyd reagiert immer nach obenstehender Gleichung, also so, dass jedesmal ein Molekül Aldehyd und ein Molekül Amin zusammentreten, wobei der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff mit dem Karbonylsauerstoff als Wasser austritt und das Stickstoffatom dann mit doppelter Bindung an das Karbonylkohlenstoffatom gebunden wird. Genau so verhält sich häufig auch das Furfurol. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit hat sich aber gezeigt, dass es sich auch anders verhalten kann, dass ein Molekül auch mit zwei Molekülen Amin Verbindungen eingehen kann. Welcher von diesen beiden Fällen eintritt, oder ob eine einfache Addition ohne Wasseraustritt stattfindet, wie Schiff[1]) beim m. Nitranilin gefunden hat, das hängt von der Art ab, wie man beide Körper aufeinander einwirken lässt; ganz besonders aber sind es sterische Einflüsse, die hier mitwirken.

Die früher dargestellten Furalamine enthalten alle nur ein Molekül Amin auf ein Molekül Furfurol. So hat Chalmot[2]) durch blosses Mischen molekularer Mengen von Furfurol und primärem Amin Furalanilin $C_4H_3O\,CH = NC_6H_5$ und auch

[1]) Ann. 201, 363.
[2]) Ann. 271, 12.

Fural-o. u. -p. Toluidin C_4H_3OCH dargestellt und auch
$\quad\quad\quad

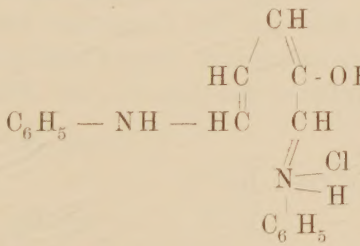
Diese Produkte zeigten grosse Aehnlichkeit mit den Furfurolverbindungen von Stenhouse und Schiff, welche dann bei näherer Untersuchung sich tatsächlich als identisch erwiesen mit einem Oxyderivat der genannten Spaltungsprodukte:

$$Ar \cdot NH \cdot CH : CH \cdot CH : C(OH) \cdot CH : N \cdot Ar \cdot HCl$$

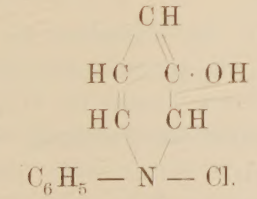
Bei Gegenwart von Salzsäure verläuft also die Einwirkung von primärem aromatischem Amin auf Furfurol so, dass eine Aufspaltung des Furankerns erfolgt. Es reagiert zuerst die Karbonylgruppe mit der Aminogruppe unter Wasserabscheidung. Dann erst wird durch das salzsaure Salz des Amins die Aufspaltung des Kerns bewirkt. Der Vorgang lässt sich folgendermassen formulieren:

$$C_4H_3OCHO + H_2NAr + Ar\,NH_2 \cdot HCl = H_2O + C_5H_4OH\,NH\,Ar\,NAr\,HCl.$$

Hat man mit Anilin gearbeitet, so besitzt die entstandene Verbindung die Konstitution



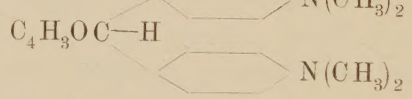
was leicht zu beweisen ist. Kocht man die Substanz einige Zeit mit Alkohol oder Eisessig, so wird unter Abspaltung eines Moleküls Anilin der Ring wieder geschlossen, es resultiert Phenyloxypyridoniumchlorid von der Zusammensetzung



Wäre noch ein vollständiger Furanring vorhanden gewesen, so hätte diese Verbindung nicht entstehen können.

Nicht nur die primären, sondern auch sekundäre Amine können mit Furfurol Kondensationsprodukte liefern. Da an jedem Stickstoffatom nur noch ein Wasserstoffatom vorhanden ist, so ist es klar, dass an ein Furfurolmolekül zwei Aminmoleküle treten müssen, wenn beide Stoffe unter Wasseraustritt mit einander reagieren sollen. Einige wenige Verbindungen dieser Art sind bekannt; so das von Schiff[1]) dargestellte Furalmethylanilin $(C_6H_5NCH_3)_2CHC_4H_3O$ und das Furaldiphenylamin $[(C_6H_5)_2N]_2CHC_4H_3O$.

Tertiäre Amine, die keinen typischen Wasserstoff mehr enthalten, vermögen deshalb auch keine derartigen Furalamine mehr zu liefern. Wenn Benzaldehyd mit tertiären Aminen zu Triphenylmethanderivaten zusammentritt, so gehen die, zur Aminogruppe in Parastellung befindlichen Wasserstoffatome mit Karbonylsauerstoff als Wasser fort. Dass sich Furfurol genau so verhält, hat O. Fischer[2]) gezeigt, der aus Furfurol und Dimethylanilin mit Hilfe eines starken Kondensationsmittels ein Produkt darstellte, das der Leukobase des Bittermandelölgrüns vollkommen analog ist. Diese Verbindung, ein Aminoperivat von Furfurdiphenylmethan von der Formel



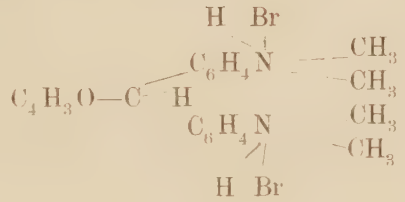
kommt ebenfalls so zustande, dass, da an den Amidogruppen kein Wasserstoff mehr vorhanden ist, die in Parastellung hierzu stehenden Kernwasserstoffatome mit Sauerstoff vom Aldehyd austreten und an ihre Stelle je eine Bindung mit dem Methankohlenstoff tritt.

Diese Base selbst, ihr Verhalten bei Salzbildung, dann auch Oxydations- und Reduktionsmitteln gegenüber war bisher nur wenig bekannt. Herr Professor Dr. Otto Fischer hatte die Güte, mir die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse zur Aufgabe zu machen.

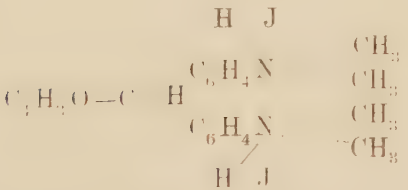
[1]) Ann. 201, 364.
[2]) Ann. 206, 141.

Das Tetramethyldiamidofurfurdiphenylmethan ist eine verhältnismässig starke Base, die leicht mit Säuren Salze bildet. Das von O. Fischer dargestellte pikrinsaure Salz war durch Anlagerung von zwei Molekülen Säure an ein Molekül Base entstanden; denn die Analyse stimmte auf die Formel $C_{21}H_{24}N_2O \cdot 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Es wurde noch das bromwasserstoffsaure und das jodwasserstoffsaure Salz der Leukobase dargestellt. Beide enthalten auf je ein Molekül Base zwei Moleküle Säure. Da die Säureanlagerung nur am Stickstoff möglich ist, so sind Verbindungen folgender Konstitution entstanden:

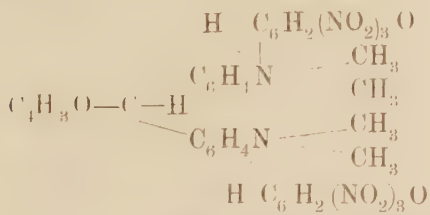
1.



2.

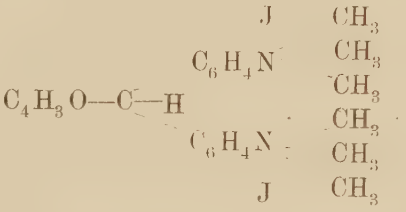


Das Pikrat hat die Zusammensetzung:



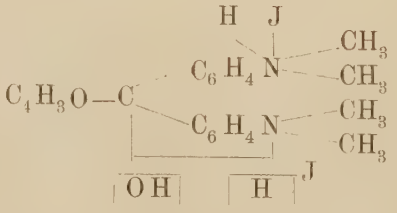
Dass das Tetramethyldiamidofurfurdiphenylmethan noch ganz die Funktionen eines tertiären Amines hat, zeigte sich daran, dass es sich sehr leicht in Halogensalze quaternärer Ammoniumbasen überführen liess. So wurde unter anderem ein Additionsprodukt mit Jodmethyl hergestellt. Auch hier

sind zwei Moleküle Halogenalkyl aufgenommen worden und es resultierte eine Verbindung:



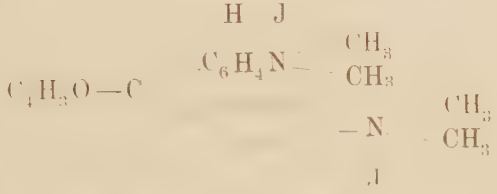
Von Reduktionsmitteln wird die Base nicht angegriffen, selbst die stärksten Mittel blieben ohne Wirkung. Dagegen lässt sich die Base ausserordentlich leicht oxydieren. Schon beim Liegen an der Luft färben sich die Krystalle durch Oxydation grün, besonders rasch geht dies aber vor sich, wenn sie sich in Lösung befinden. Die Base ist der Leukobase des Malachitgrüns ganz analog gebaut. Auch sie ist eine Leukobase, sie liefert einen schönen grünen Farbstoff. O. Fischer[1]) hatte denselben schon vor 30 Jahren dargestellt, ihn aber wegen der Unzulänglichkeit der damals angewandten Oxydationsmittel nicht näher untersucht. Die Anwendung von Bleisuperoxyd gestattete jetzt, die Oxydation wohl quantitativ durchzuführen.

Salze dieses Farbstoffs lassen sich in grosser Zahl leicht herstellen. Sie entstehen genau wie die entsprechenden Salze des Bittermandelölgrüns, nämlich durch Aufnahme von zwei Molekülen Säure und Abspaltung von einem Molekül Wasser. Demnach ist die Konstitution eines solchen Salzes, z. B. des schwerlöslichen Jodids:

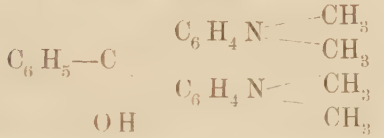


[1]) Ann. 206, 141.

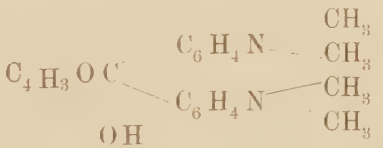
oder in der chinoiden Form geschrieben:



Wenn man eine Lösung von Malachitgrün alkalisch macht, fällt ein farbloser Körper von der Zusammensetzung



die Farbbase, aus. Man sollte annehmen, dass auch aus der Furfurolverbindung eine entsprechende Base



zu erhalten sei. Diese Karbinolbase fällt auch bei Zusatz von Alkalien zu einer Farbstofflösung in hellgrünlichen Flecken aus, ist aber so unbeständig, dass sie bis jetzt noch nicht rein dargestellt werden konnte.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. O. Fischer untersuchte ich einige bekannte Kondensationsprodukte des Furfurols mit primären Aminen auf ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel. Es war anzunehmen, dass der Wasserstoff vor allem die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff angriffe und z. B. aus $C_4H_3O\,CH\,{=}\,N\,C_6H_5$ eine Verbindung $C_4H_3O\,CH_2\cdot NH\,C_6H_5$ entstünde. Fraglich aber war es, ob durch die Reduktion nicht etwa auch der Furfurolkern angegriffen werde. Die Versuche bewiesen, dass der erstere Fall eintreten kann, der Furfurolring aber auf jeden Fall intakt bleibt, was auch schon bei den Versuchen,

das Tetramethyldiamidofurfurdiphenylmethan zu reduzieren, konstatiert wurde.

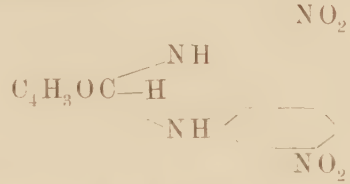
Im letzten Teile dieser Arbeit wurde der Einfluss untersucht, den andere, neben der Aminogruppe am Benzolkern sitzende Atomgruppen und deren Stellung zur Aminogruppe auf die Bildung von Verbindungen solcher Amine mit Furfurol haben. Die Versuche wurden mit Nitrokörpern angestellt, und zwar mit Nitranilinen, Nitrotoluidinen und Nitroxylidinen. Wie die Arbeiten von Schiff und von Chalmot zeigen, sind an Verbindungen von Furfurol mit einfachen primären Aminen, wie Anilin, Toluidin, Xylidin nur Kondensationen unter Wasserabspaltung bemerkt worden. Die Produkte haben alle die allgemeine Form $C_4H_3OCH = N \cdot Ar$, enthalten also auf ein Molekül Furfurol ein und nur ein Molekül Amin. Da ist es nun sehr interessant, dass die Verbindungsverhältnisse etwas komplizierter werden, wenn eine Nitrogruppe in den Kern des aromatischen primären Amins eintritt und dass diese Verhältnisse hauptsächlich von der gegenseitigen Stellung der Amino- und der Nitrogruppe am Kern abhängen, also davon, ob sich beide Gruppen in Ortho-, Meta- oder Parastellung zu einander befinden, während Zahl und Lage der Methylgruppen von viel geringerer Einwirkung sind.

Die Paranitroamine erwiesen sich als Körper, die sehr leicht mit dem Furfurol in Reaktion traten. Von den untersuchten Verbindungen waren alle analog dem Fural-p-Nitranilin $C_4H_3OCH = N \langle _ \rangle NO_2$ gebaut. Diese Amine mit der Nitrogruppe in Parastellung verhalten sich also dem Furfurol gegenüber genau so, wie die einfachen Amine, deren Furalverbindungen von Schiff und Chalmot beschrieben wurden.

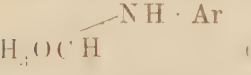
Noch leichter ging die Vereinigung bei zwei Meta-, nitroaminen, einem Nitrotoluidin, und einem Nitroxylidin von statten. Das m.-Nitranilin aber zeigte in seinem Verhalten eine Ausnahme. Schiff[1]) gibt an, dass er aus Furfurol und m.-Nitranilin ein Additionsprodukt ohne Wasseraustritt er-

[1]) Ann. 201, 363.

halten hat. Dieses wurde auch jetzt wieder dargestellt. Dabei wurde jedoch, wenn die Versuchsbedingungen nur wenig abgeändert wurden, ein Produkt erhalten, dessen physikalische Konstanten von dem Schiff'schen Körper beträchtlich abweichen. Auch die chemischen Eigenschaften beider Produkte sind verschieden. Während das von Schiff erhaltene Produkt, in alkoholischer Lösung mit Salzsäure versetzt, intensiv rot wird und Krystalle eines Chlorhydrats abscheidet, wird die alkoholische Lösung des anderen Körpers kaum verändert, wenn Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wird. Dieser Körper enthält zwei Moleküle Nitranilin auf je ein Molekül Furfurol. Er hat die Zusammensetzung:

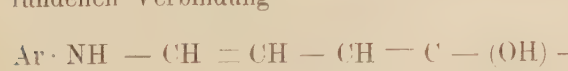


Ganz eigentümlich ist das Verhalten der Orthonitroamine zum Furfurol. Die Vereinigung erfolgt ziemlich schwierig, erst nach sehr langer Behandlung der beiden Stoffe bei höherer Temperatur. Die Endprodukte sind hier Verbindungen, deren Bau durch die allgemeine Formel



dargestellt wird. Diese Verbindungen zeigen eine charakteristische Reaktion. In Alkohol gelöst, werden sie nach Zusatz von Salzsäure intensiv rot mit einem Schimmer ins Bläuliche, der beim Schütteln besonders an den Glaswandungen schön hervortritt. Nach wenigen Stunden ist die Farbe in ein unschönes Braun übergegangen und nach einem Tage ist die Lösung ganz hell geworden.

Vielleicht rührt diese Farbänderung von der Bildung der, schon oben beschriebenen, von Zinke und König gefundenen Verbindung



her, die ja aus einem Molekül Furfurol, zwei Molekülen Amin und einem Molekül Salzsäure entsteht. Wenn diese Verbindung hierbei entsteht, so ist es auch einleuchtend, warum die alkoholische Lösung einer Verbindung, die auf ein Molekül Furfurol nur ein Molekül Amin enthält, durch Salzsäure nicht verändert, und erst nach Zusatz von Anilin rot gefärbt wird. Auffallend ist hierbei allerdings der charakteristische Unterschied der Nuance der beiden Farben.

II. Experimenteller Teil.

Darstellung von Tetramethyldiamidofurfurdiphenylmethan.

Dieses wurde zuerst nach der von O. Fischer[1]) angegebenen Vorschrift dargestellt. Darnach wird zu einer Mischung von 10 g Furfurol und 25 g Dimethylanilin nach und nach etwa 25 g Chlorzink zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbad einige Stunden erwärmt. Hierauf wird mit heissem Wasser verdünnt und durch Wasserdampf unverändertes Dimethylanilin übergetrieben. Den erkalteten Rückstand, von dem das überstehende Wasser abgegossen wird, löst man in Alkohol und filtriert. Nach längerem Stehen krystallisiert die Base aus. Die Menge derselben ist jedoch verhältnismässig gering. Bedeutend bessere Ausbeute lieferte die Methode, nachdem sie folgendermassen abgeändert war.

Es wurden die gleichen Gewichtsmengen wie oben angegeben, d. i. 1 Mol Furfurol und etwa $2^1/_2$ Mole Dimethylanilin in einem Kolben gemischt und unter stetem Umschütteln in kleinen Portionen das Chlorzink zugegeben. Die Reaktion geht unter Wärmeentwicklung vor sich. Der Kolben wurde solange geschüttelt, bis die Wärmeentwicklung nachgelassen hatte, die Reaktion also der Hauptsache nach beendigt war, was jedesmal etwa eine Stunde in Anspruch nahm. Um die Vereinigung so vollständig wie möglich zu machen, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad auf etwa 60° erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Auf eine höhere Temperatur als 60° zu erwärmen ist nicht gut, weil sich dabei leicht harzige Massen bilden, und die Ausbeute be

[1]) Ann. 206, 141.

einträchtigt wird. Das erhaltene Produkt wurde ohne weiteres mit Wasserdampf behandelt und das überschüssige Dimethylanilin übergetrieben. Der Rückstand wurde mit Benzol ausgeschüttelt, das die Base ausserordentlich leicht löst, im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und mit Aetzkali gut getrocknet. Wegen der grossen Löslichkeit der Base im Benzol konnte eine Kristallisation hieraus nicht erhalten werden. Deshalb wurde der grösste Teil des Benzols abdestilliert. Beim Erkalten schied der Körper in reichlicher Menge aus. Er wurde abgepresst und in Alkohol aufgenommen. Zur Reinigung wurde etwas Tierkohle zugesetzt und aufgekocht. Der nach dem Filtrieren auskrystallisierte Körper wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Dieses eignet deshalb besser als Alkohol, weil es die Base in der Wärme gut, in der Kälte nur wenig löst, und weil es nicht, wie der Alkohol oxydierend wirkt. Bei mehrfachem Umkrystallisieren geht bei Anwendung von Alkohol durch Oxydation immerhin eine nicht unbeträchtliche Menge Substanz verloren.

Der so erhaltene Körper hat den Schmelzpunkt 83°. Zur genauen Identifizierung wurde er analysiert.

Aus 0,1685 g Substanz wurden 13,5 ccm Stickstoff bei 750 mm Druck und 19° erhalten. Dem entspricht ein Gehalt von 9,0% Stickstoff, während der aus der Formel $C_{21} H_{24} N_2 O$ berechnete Gehalt 8,75 beträgt.

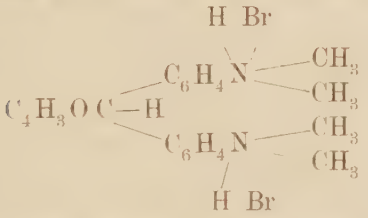
Versuche zur Reduktion des Tetramethyldiamidofurfurdiphenylmethans.

Um den Körper einer Reduktion zu unterwerfen, wurde er in Alkohol gelöst und in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt. Nach dem Einengen der Lösung wurde ein rein weisser Körper erhalten. Derselbe erwies sich als identisch mit dem Ausgangsmaterial. Deshalb wurde bei einem weiteren Versuch in siedend heisser Lösung mit Amalgam und später mit metallischem Natrium sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch in der Siedehitze gearbeitet. Die Base erwies sich

jedoch gegen alle Reduktionsversuche beständig. Immer wieder wurde das Ausgangsprodukt erhalten, und zwar in rein weissen Kryställchen, die farbigen Verunreinigungen waren leichter und vollständiger entfernt, als es selbst durch mehrmaliges Behandeln mit Tierkohle und Umkrystallisieren erreicht worden war. In der Folge wurde diese Methode zur Reinigung des Tetramethyldiamidofurfurdiphenylmethans mehrfach angewandt wobei sie sich praktisch sehr gut bewährt hat.

Salze der Base $C_{21}\ H_{24}\ N_2\ O$.

Darstellung des bromwasserstoffsauren Salzes.

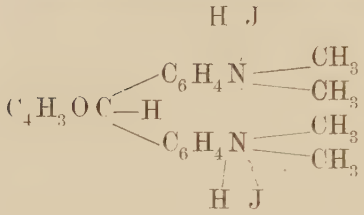


3,2 g der Base wurden in möglichst wenig sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 2,4 g Bromkalium in wenig Wasser gegeben. Nach einigen Stunden hatten sich gelbliche Krystalle abgeschieden, die in Wasser leicht löslich sind, und daraus umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 79°. Beim Liegen an der Luft nehmen, namentlich in feuchtem Zustande, die Krystalle, die sonst aus schönen farblosen Blättchen bestehen, durch Oxydation eine grünliche Färbung an.

Bei der Darstellung des Salzes ist zu beachten, dass es sehr leicht in Wasser löslich ist und man deshalb nur mit konzentrierten Lösungen arbeiten darf. Auch darf man die Base nicht in Salzsäure lösen, weil sonst gleichzeitig chlorwasserstoffsaures Salz, das ungefähr die gleichen Lösungsverhältnisse hat wie das Bromid, mit auskrystallisiert.

Analyse: Es wurde angewandt 0,2474 g Subst. Daraus wurde erhalten 0,1931 g Ag Br, was einem Bromgehalt von 33,22% entspricht. Für Addition von zwei Molekülen HBr waren 33,17% Br berechnet.

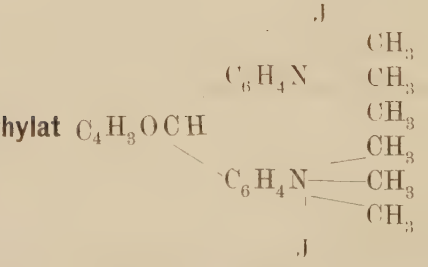
Jodwasserstoffsaures Salz.



5 g der Base wurden in Salzsäure gelöst und zu der Lösung eine solche von 5 g Jodkalium in Wasser gegeben. Waren die Lösungen stark verdünnt, so krystallisierte nach kurzer Zeit das Jodid in feinen gelblichen Blättchen aus, während aus konzentrierterer Lösung sofort das Salz als feinkörniger hellgelber Niederschlag ausfiel. Der durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigte Körper hat keinen scharfen Schmelzpunkt, er beginnt bei 180° sich zu zersetzen. Bemerkenswert gegenüber dem Bromid ist die bedeutend schwerere Löslichkeit in Wasser. An der Luft und im Licht verändert das Jodid seine gelbliche Farbe in ein schmutziges Bräunlichgrün.

Analyse: Aus 0,1249 g Substanz wurde erhalten 0,1020 g Jodsilber, d. h. 44,14% Jod, während der Formel $C_{21}H_{24}N_2O \cdot 2\,HJ$ ein Jodgehalt von 44,07% entspricht.

Addition von Jodalkyl an die Base $C_{21}H_{24}N_2O$.

Jodmethylat 

Es wurde eine konzentrierte Lösung von 5 g Base in Methylalkohol hergestellt, und diese Lösung mit 5 g Jodmethyl

versetzt. Um einer Verdunstung des Lösungsmittels, und einer ev. dadurch bewirkten Ausscheidung unveränderter Base vorzubeugen, wurde das Kölbchen mit dem Reaktionsgemisch gut verschlossen. Nach einigen Tagen waren hellgelbe Krystalle, warzenförmig gruppiert, in grosser Menge ausgeschieden. Das Produkt liess sich leicht aus Methylalkohol umkrystallisieren. Eine Veränderung durch Licht oder an der Luft wurde nicht bemerkt. Ein scharfer Schmelzpunkt ist auch hier nicht vorhanden, bei etwa 180° beginnt eine Farbänderung nach Grün, dann wird der Körper braun, und schmilzt bei 210°—220° unter Zersetzung.

Analyse:

Aus 0.1053 g Substanz wurde erhalten 0.0823 g Jodsilber, d. i. 42,24 % Jod, während der Formel $C_{21}H_{24}N_2O \cdot 2\,CH_3J$ ein Jodgehalt von 42,03 % entspricht. Für die Formel $C_{21}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$ würde dagegen der Jodgehalt nur 27.5 % betragen.

Viel weniger leicht geht die Addition des Jodäthyls an die Base vor sich. Es ist notwendig, das Reaktionsgemisch (5 g Base in konzentrierter äthylalkoholischer Lösung und 5 g Äthyljodid) in ein Rohr einzuschliessen und unter Druck einige Stunden im Wasserbad zu erhitzen. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Kryställchen ab, die in der Nähe von 100° unter Zersetzung schmelzen.

Oxydation der Base $C_{21}H_{24}N_2O$.

Zur Oxydation der Base ist Bleisuperoxyd das bestgeeignete Material. O. Fischer[1]) hatte früher Braunstein und Chloranil benützt, hatte auch Luft durch eine Lösung des Körpers geleitet, fand aber dabei, dass alle diese Mittel zur Oxydation des Tetramethyldiamidofurfurdiphenylmethans wenig geeignet sind. Das mittlerweile in der Technik erprobte Bleisuperoxyd konnte auch hier mit Erfolg angewandt werden.

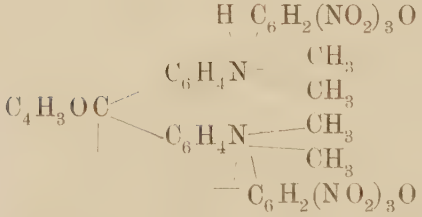
[1]) Ann. 206. 142

5 g Base wurde in soviel 60 %iger Essigsäure gelöst, dass eine ziemlich verdünnte Lösung entstand. Hierzu wurde in kleineren Portionen unter stetem Umschütteln soviel einer frisch bereiteten wässrigen Paste von Bleisuperoxyd gegeben, dass die Trockensubstanz etwa 8 g betrug, das Doppelte der berechneten Menge. Dann wurde das Gemisch ungefähr 20 Minuten auf dem Wasserbad gelinde erwärmt und dazu eine verdünnte Glaubersalzlösung gegeben. Da das schwefelsaure Salz des Farbstoffs nicht allzu leicht löslich ist, ist es gut, einen Überschuss von Natriumsulfat zu vermeiden. Man setzt daher die Sulfatlösung vorsichtig zu und stellt mehrmals an herausgenommenen kleinen Proben fest, ob auf Zugabe von Glaubersalz noch ein weisser Niederschlag von Bleisulfat entsteht.

Das so alles niedergeschlagene Blei und das unveränderte Bleisuperoxyd wurden durch Filtrieren aus der tiefgrünen Lösung entfernt. Es ist noch hinzuzufügen, dass ein zu grosser Überschuss an Oxydationsmittel schädlich ist, weil dadurch eine weitergehende Oxydation zu einem braungefärbten Körper herbeigeführt wird.

Farbsalze.

Pikrinsaures Salz.



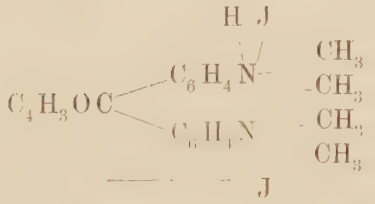
Zu der grünen bleifreien Lösung wurde Natriumpikratlösung in geringem Überschuss zugesetzt. Das pikrinsaure Farbsalz ist so schwer löslich, dass die Lösung vollständig entfärbt wurde. Das Salz fiel in grossen schwarzen Flocken aus. Es wurde durch schwaches Erwärmen der Flüssigkeit

und kräftiges Schütteln feinkörnig erhalten. Das Pikrat liess sich nur schwer umkrystallisieren. Am besten liess es sich so machen, dass es in viel Alkohol, der es nur schwer aufnimmt, gelöst und durch Zugabe von wässriger Pikrinsäurelösung wieder ausgeschieden wurde. Erhitzt man solch eine Lösung zum Sieden, so schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten zu einer kompakten schwarzen Masse, die einen dunkelstahlblauen Schimmer zeigt, der an Bruchflächen besonders schön zu beobachten ist. Das aus Lösung ausgefällte und das pulvrisierte Salz ist tiefdunkelgrün. Das trockene Salz verpufft beim Erhitzen. Es schmilzt bei 95°.

Analyse: Aus 0.1468 g Substanz wurden bei 733 mm Luftdruck und 19° 18.7 ccm Stickstoff erhalten.
Aus 0,1011 g Substanz wurden 0,1883 g Kohlendioxyd und 0,0350 g Wasser erhalten.

Gefunden:	Berechnet aus $C_{33}H_{28}N_8O_{15}$:
14,56 %	14,44 % Stickstoff
50,80 %	51,01 % Kohlenstoff
3,87 %	3,63 % Wasserstoff.

Jodwasserstoffsaures Salz.



Dieses Salz bildet sich, wenn man die Lösung des Karbinols mit überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt. Am besten ist es, wenn man dies bei Siedehitze ausführt, noch längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, und dann langsam mit diesem erkalten lässt. Das schwerlösliche Jodid fällt sofort bei Zugabe der Jodkaliumlösung aus, und zwar in grossen schwarzen Flocken, wenn man die Operation in der Kälte vor

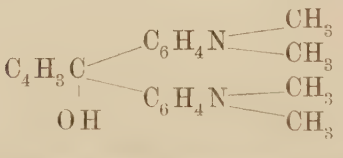
nimmt. Bei der oben beschriebenen Behandlungsweise aber erhält man einen feinkörnigen Niederschlag. Auch dieses Salz ist in Alkohol schwer löslich. Es wird am besten aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Seine Farbe ist bedeutend dunkler grün als die des Pikrats, sie ist fast schwarz. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; er liegt über 220°.

Analyse: Aus 0,1691 g Substanz wurde 0,1391 g Jodsilber erhalten.

Gefunden:	Berechnet aus $C_{21}H_{24}N_2OJ_2$:
44,46 %	44,23 % Jod.

Das bromwasserstoffsaure Salz wurde auf gleiche Weise wie das Jodid erhalten, durch Zugabe von Bromkalium zur Lösung des essigsauren Farbsalzes. Aus konzentrierter Lösung fiel das Salz schwarz aus. Es liess sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Die Krystallflächen glänzen schön dunkelstahlblau. Auch dieses Salz hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 200° beginnt es schon zusammenzusintern, ist aber bei 240° noch nicht völlig geschmolzen.

Die Farbbase.



Wurde die Lösung des essigsauren Farbsalzes durch Ammoniak oder Ätzkali neutralisiert, so verschwand die grüne Farbe und es fielen schwach hellgrün gefärbte Flocken aus. Wenn dieselben abfiltriert wurden, liessen sie sich nicht mehr von Essigsäure mit grüner Farbe aufnehmen, während gleich nach dem Entfärben und dem Ausfällen des Körpers Essigsäurezusatz die frühere grüne Farbe wieder herstellte. Auch durch Aufnehmen des Niederschlags in Benzol und teilweises Verdampfen desselben wurde nicht die Farbbase erhalten,

sondern es kristallisierte die Leukobase aus. Die Farbbase erweist sich somit als eine sehr unbeständige Verbindung, die unter Rückbildung in die Leukobase ausserordentlich leicht Sauerstoff abgibt.

Reduktionen von Furalaminen.

Furalanilin.

Nach der Vorschrift von Chalmot[1]) wurden gleiche Gewichtsteile Furfurol und Anilin gemischt, und bis zur beginnenden Ausscheidung von Wasser in Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Gemisch in eine Kältemischung gebracht, wo es erstarrte. Nach Abpressen zwischen Filtrierpapier und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wurde es durch Vakuumdestillation gereinigt.

Da sich zeigte, dass bei der Reduktion auch geringe Mengen von Feuchtigkeit durch Bildung harziger Produkte den Vorgang stark beeinflussen, war auf vollständige Trockenheit der Gefässe und Reagenzien zu achten. Absoluter Alkohol des Handels wurde über Kalk destilliert und darin trocknes Furalanilin gelöst. Dann wurde Natriumamalgam zugegeben, und am Rückflusskühler, dem ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt war, gekocht. Die Einwirkung des Amalgams wurde solange fortgesetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelsäure gekocht keinen Geruch nach Furfurol mehr erkennen liess. Dann wurde vom Quecksilber abgegossen, der Alkohol abdestilliert, die unorganischen Rückstände mit Wasser weggenommen und das Verbleibende in Äther gelöst. Nach dem Trocknen und dem Abtreiben des Äthers verblieb ein Öl, das sich durch Destillation nicht rektifizieren liess. Da es mit Wasserdämpfen flüchtig ist, konnte es durch Wasserdampfdestillation von seinen harzigen Verunreinigungen befreit, und durch Fraktionieren völlig gereinigt werden. Dabei wurde ein, bei 278° (unkorr. 720 mm Druck) konstant siedendes

[1]) Ann. 271 14.

Öl von schön roter Farbe erhalten. Nach einigen Wochen ging die Farbe in ein etwas dunkleres Rotbraun über. Es gelang auf keine Weise, das Öl zum Krystallisieren zu bringen. Es hat die Formel

$$C_4H_3O—\overset{H}{\underset{H}{C}}—N—C_6H_5$$

Analyse: Aus 0,1077 g Substanz wurden 0,3010 g Kohlendioxyd und 0,0636 g Wasser erhalten. Aus 0,2276 g wurden bei 17° und 731 mm Luftdruck 16,6 ccm Stickstoff erhalten.

Gefunden:	Berechnet aus $C_{11}H_{11}NO$:
76,22 %	76,25 % Kohlenstoff
6,61 %	6,41 % Wasserstoff
8,26 %	8,09 % Stickstoff.

Das ebenfalls nach Chalmot's Angabe auf gleiche Weise wie die Anilinverbindung hergestellte Fural- o. Toluidin wurde unter den gleichen Bedingungen der Reduktion unterworfen. Aber ebensowenig wie ein gleicherweise behandeltes Fural- β. Naphtylamin gab das Toluidinderivat ein einheitliches Reduktionsprodukt. In beiden Fällen resultierten Öle, die beim Fraktionieren keinen konstanten Siedepunkt ergaben, also auch keine einheitlichen Körper waren. Auch konnte aus keinem der beiden Produkte eine Krystallabscheidung bewirkt werden.

Verbindungen von Furfurol mit Nitroaminen.

Fural- p. Nitranilin.

$$C_4H_3O\,CH \qquad\qquad NO_2.$$

8 g Nitranilin wurden in soviel Methylalkohol gelöst, dass eine konzentrierte Lösung entstand. Diese wurde mit

5 g Furfurol versetzt und das Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schieden gelbe Nadeln aus, die leicht aus Methylalkohol umkrystallisiert werden konnten. Das gereinigte Produkt besteht aus wunderschönen langen feinen Nädelchen, die den Schmelzpunkt 139° 140° haben. Ihre Farbe ist goldgelb. Bei Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung schlägt die Farbe schwach nach violett um; Anilinzusatz erzeugt intensive Rotfärbung.

Analyse:

1. Aus 0,1279 g Substanz wurden erhalten 0,2854 g Kohlendioxyd und 0,0473 g Wasser
2. und aus 0,1398 g Substanz 0,3134 g Kohlendioxyd und 0,0521 g Wasser. 0,1018 g Substanz gaben bei 19° und 752 mm Luftdruck 11,7 ccm Stickstoffgas.

Gefunden:	Berechnet aus $C_{11}H_8N_2O_3$:
60,86 % und 61,14 %	61,09 % Kohlenstoff
4,1 % und 4,1 %	3,73 % Wasserstoff
13,29 %	12,97 % Stickstoff.

Verbindungen von Furfurol mit m. Nitranilin.

Der von Schiff[1]) beschriebene Körper

$$C_4H_3O\,CHO\cdot H_2NC_6H_4NO_2$$

wurde so dargestellt, dass zu einer abgekühlten Lösung von 1 Mol m. Nitranilin 1 Mol Furfurol gegeben wurde. Nach eintägigem Stehen krystallisierte eine Verbindung aus, die zwischen 100° und 120° schmilzt, wie Schiff angibt. Die alkoholische Lösung dieses Körpers wird auf Zusatz von Salzsäure intensiv rot und es fällt ein rotes Chlorhydrat aus.

Als versucht wurde, die Verbindung umzukrystallisieren, gelang es nicht, dieselbe unverändert wieder zu erhalten. Es krystallisierte ein Körper von ganz anderen Eigenschaften aus. Sein Schmelzpunkt lag bei 168°. Die Resultate der Analyse

[1]) Ann. 201 363.

(57,2 % Kohlenstoff, 4,4 % Wasserstoff und 15,1 % Stickstoff) liessen sich mit keiner denkbaren Formel in Einklang bringen.

Die Lösung von m. Nitranilin und Furfurol wurde nun einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Gegen Ende der Reaktion schieden sich schon beim Kochen bräunliche Kryställchen ab. Beim Erkalten vermehrte sich der Niederschlag noch. Derselbe ist sehr schwer in Alkohol und in Benzol löslich, konnte aber aus, mit Alkohol verdünntem Pyridin leicht umkrystallisiert werden. Es wurde dabei ein orangegelbes Krystallpulver erhalten. Der Körper gibt, in Alkohol gelöst, mit Salzsäure nur einen ganz schwachen Umschlag der Farbe nach Rot, und bei Anilinzusatz kaum merkliche Furfurolreaktion.

Analyse: 0,1301 g Substanz ergaben 0,2735 g Kohlendioxyd und 0,0489 g Wasser und 0,1306 g Substanz gab 18,5 ccm Stickstoff bei 26 ° und 744 mm Druck.

Gefunden: 15,83 % N, 57,34 % C und 4,20 % H.

Eine Verbindung $C_4H_3OCH = NC_6H_4NO_2$ enthält 13.0 % Stickstoff, 61,1 % Kohlenstoff und 3,8 % Wasserstoff. Mit diesen Werten stimmen die Resultate der Analyse nicht überein, wohl aber mit denen, die einer Verbindung

$$C_4H_3OCH = (NHC_6H_4NO_2)_2$$

nämlich: 15,82 % Stickstoff, 57,60 % Kohlenstoff und 3.98 % Wasserstoff entsprechen. Die Gewissheit, dass hier eine Verbindung vorliegt, die auf ein Molekül Furfurol zwei Moleküle Amin enthält, wird noch durch den hohen Schmelzpunkt und die Schwerlöslichkeit bestärkt, Eigenschaften, die auch bei den anderen derartig gebauten Verbindungen gefunden wurden.

Der bei 168 ° schmelzende Körper ist, wie Entstehungsweise, Schmelzpunkt und auch die Analyse vermuten lassen, wahrscheinlich ein Gemisch aus dem Schiff'schen und dem bei 217 ° schmelzenden Körper.

Fural- o. Nitranilin.

Bei den ersten Versuchen, die auf die Darstellung dieser Verbindung hinzielten, gelang es nur, harzige Massen zu er-

halten. Dass die gesuchte Verbindung aber in diesen enthalten war, liess sich daraus ersehen, dass ihre alkoholische Lösung eine für die Verbindung von einem Molekül Furfurol mit zwei Molekülen o. Nitroamin charakteristische Reaktion, eine Violettfärbung auf Zusatz von Salzsäure gab.

Die genannten Versuche waren alle mit Nitranilin und Furfurol in alkoholischer Lösung vorgenommen worden und durch mehr oder minder langes Kochen, auch durch Erhitzen unter Druck sollte eine Kondensation erreicht werden. Was auf diese Weise nicht gelang, das liess sich verhältnismässig leicht ohne Anwendung eines Lösungsmittels erreichen. 3 g reines o. Nitranilin und 2 g Furfurol wurden im Toluolbad solange erhitzt, bis keine Wasserabscheidung mehr erfolgte. Nach etwa zweistündigem Erhitzen konnte die Reaktion für vollendet gelten. Nach dem Erkalten des Gemisches wurde Alkohol zugesetzt und die klare Lösung 1—2 Tage stehen gelassen. Es schieden sich rotbraune Krystalle aus, die in Alkohol ziemlich schwer löslich sind, sich aber doch daraus umkrystallisieren lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 151°. Der Körper gibt mit Salzsäure die schon erwähnte Violettfärbung.

Analyse: 0,1078 g Subst. gaben 14,6 ccm Stickstoff bei 17° und 743 mm Luftdruck, und 0,1452 g Substanz 0,3057 g CO_2 und 0,0544 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet aus $C_4H_3OCH\begin{matrix}NHC_6H_4NO_2\\NHC_6H_4NO_2\end{matrix}$:
15,59 %	15,82 % Stickstoff
57,42 %	57,60 % Kohlenstoff
4,19 %	3,98 % Wasserstoff.

Furalnitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$)

$$C_4H_3OCH\begin{matrix}CH_3\\N\ {}_2{}^{1}\\5\ NO_2\end{matrix}$$

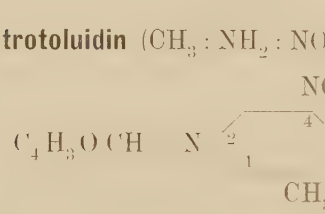
8 g Nitrotoluidin werden in 50 g Alkohol gelöst und dazu 5 g Fufurol gegeben. Beim Stehen krystallisieren bald

warzenförmige Aggregate aus, die sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren lassen, wobei sich die gelben Krystalle wieder in Warzen gruppieren. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 129°—130°. Mit Salzsäure und Anilin gibt er die Furfurolreaktion.

Analyse: 0,1393 g Substanz gaben 0,3201 g CO_2 und 0,0585 g H_2O. 0,1588 g Substanz gaben 17,4 ccm Stickstoff bei 20° und 731 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet aus $C_{12}H_{10}N_2O_3$:
12,28 %	12,18 % Stickstoff
62,67 %	62,58 % Kohlenstoff
4,70 %	4,38 % Wasserstoff.

Furalnitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$)

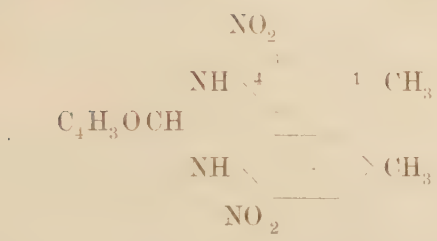


Zu einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 8 g Nitrotoluidin wurden 5 g Furfurol gegeben. Nach einigen Minuten schon begann aus der Lösung ein Körper in gelben Nädelchen auszukrystallisieren. Die Krystallabscheidung erfolgte so reichlich, dass bald die ganze Lösung erstarrt schien. In kaltem Alkohol ist der Körper sehr schwer, in heissem leicht löslich. Die umkrystallisierte Verbindung hat den Schmelzpunkt 75°. Sie gibt die Furfurolreaktion.

Analyse: Angewandt: 0,1565 g Substanz; daraus erhalten 17,0 ccm Stickstoff bei 19° u. 734 mm.
Aus 0,1512 g Substanz erhalten 0,3464 g CO_2 und 0,0627 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet aus $C_{12}H_{10}N_2O_3$:
12,26 %	12,18 % Stickstoff
62,48 %	62,58 % Kohlenstoff
4,65 %	4,38 % Wasserstoff.

Furalnitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 4 : 3$)



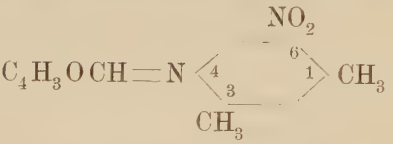
15 g Nitrotoluidin in kalt gesättigter alkoholischer Lösung wurden mit 5 g Furfurol versetzt. Beim Stehen und bei schwachem Erwärmen änderte sich die Lösung nicht. Als aber am Rückflusskühler 10 Stunden gekocht worden war, schieden beim Erkalten glänzende rote Kryställchen aus. Diese sind in Alkohol sehr schwer löslich, leichter in Benzol und sehr leicht in Pyridin. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Pyridin zeigte der Körper einen konstanten Zersetzungspunkt. Bei 180° schmilzt er unter Schwarzfärbung. In alkoholischer Lösung zeigt er bei Zusatz von Salzsäure dieselbe charakteristische Reaktion wie das Fural- o. Nitranilin, nämlich eine intensive Rotviolettfärbung. Charakteristisch für diese Reaktion ist ferner, dass die Farbe nach einigen Stunden in Braun übergeht und nach 12 Stunden ganz verschwunden ist.

Analyse:

Angewandt: 0,1217 g Substanz. Daraus erhalten: 15,5 ccm Stickstoff bei 22° und 743 mm Druck. Aus 0.1118 g Substanz erhalten: 0,2438 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet aus $C_{19}H_{18}N_4O_5$:
14,41 %	14,66 % Stickstoff
59,47 %	59,66 % Kohlenstoff
4,96 %	4,74 % Wasserstoff.

Furalnitroxylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$).



9 g Nitroxylidin wurden zu ziemlich verdünnter Lösung kin Alohol gelöst. Dazu wurden 5 g Furfurol gegeben. Nach kurzer Zeit krystallisierten gelbe Krystalle aus, während eine konzentrierte Lösung rasch erstarrt war. Der Körper lässt sich durch Kochen in Alkohol mit Tierkohle rein erhalten und bildet dann hellgelbe durchsichtige flache Tafeln. Er schmilzt bei 123 °—124 °, bei der gleichen Temperatur wie das Nitroxylidin. Die alkoholische Lösung gibt bei Salzsäurezusatz nur schwache Farbänderung, Anilin bewirkt sofort kräftige Rotfärbung, die Furfurolreaktion.

Analyse: Angewandt: 0,1532 g Substanz. Daraus erhalten: 15,5 ccm Stickstoff bei 22,5 ° und 738 mm Druck. Aus 0,1494 g Substanz erhalten: 0,3489 g CO_2 und 0,0671 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet aus $C_{13}H_{12}N_2O_3$:
11,68 %	11,48 % Stickstoff
63,69 %	63,91 % Kohlenstoff
5,02 %	4,96 % Wasserstoff.

Wenn zur Darstellung der hier beschriebenen Verbindung ein nicht ganz reines Nitroxylidin verwendet, und die Lösung eine Stunde gekocht wurde, dann fiel neben dem gelben auch ein rotes Produkt aus. Dies bestand aus nur wenigen sehr kleinen roten Kryställchen, die ausgelesen und in Alkohol gelöst wurden. Salzsäurezusatz bewirkte schon bei bedeutender Verdünnung Rotfärbung der Lösung, ein Umstand, der darauf schliessen lässt, dass eine Verbindung von einem Molekül Furfurol mit zwei Molekülen Amin vorliegt.

Da auch durch mehrstündiges Kochen eine Vermehrung der roten Krystalle nicht zu erzielen war, ist anzunehmen, dass diesselben aus einer Verunreinigung des Nitroxylidins mit

einem Isomeren, und nicht durch Umwandlung aus dem gelben Produkt entstanden sind. Bei Anwendung von mehrfach umkrystallisiertem Nitroxylidin wurde der rote Körper nicht erhalten.

Versuche zur Darstellung weiterer Furalverbindungen.

Um festzustellen, ob der bei der Darstellung des Fural-6 Nitro- 1, 3-4 Xylidin als Nebenprodukt erhaltene rote Körper nicht etwa Fural- 5 Nitro- 1, 3-4 Nylidin sei, wurde das Ausgangsmaterial nach den Angaben von Nölting und Forel [1]) und von Gabriel und Stelzner [2]) durch Nitrieren von Acetxylid und Verseifung des Nitroproduktes mit starker Schwefelsäure dargestellt.

Um dasselbe mit Furfurol zur Reaktion zu bringen, wurden folgende Versuche angestellt:

Gleiche Gewichtsmengen wurden in Alkohol gelöst und stehen gelassen.

Die Lösung wurde 1 Stunde gekocht.

Sie wurde 1 Tag, dann 3 Tage gekocht.

Furfurol und Amin wurden mit einigen Tropfen Alkohol im Rohr eingeschlossen und 2 Stunden lang auf 100° erhitzt.

Das Druckrohr wurde 3 Stunden lang auf 140° gehalten.

Als Lösungsmittel wurde Xylol (Siedepunkt 140°) genommen und 4 Stunden gekocht.

Endlich wurde ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad erwärmt.

Bei allen diesen Versuchen konnte die Bildung eines neuen Körpers nicht erwiesen werden. Abgeschiedene Krystalle erwiesen sich jedesmal als identisch mit dem Ausgangsmaterial und auch die Mutterlauge zeigte Salzsäure gegenüber keine Reaktion. Dies ist um so eigentümlicher, als einmal die Homologen dieses Nitroxylidins, das o. Nitranilin und das

[1]) Ber. 18 2677. — [2]) Ber. 29 304.

3 Nitro- 1, 4 Toluidin ohne besondere Schwierigkeit mit Furfurol reagieren, dann aber auch ein Nitroxylidin (1, 3, 4, 6) mit Furfurol sogar ausserordentlich leicht in Reaktion getreten ist.

Zwei Körper einer andern Reihe, Nitronaphtylamine ($NH_2 : NO_2 = 1 : 2$ und $1 : 4$) wurden den gleichen Versuchen unterworfen, Auch hier konnte bei sämtlichen Versuchsanordnungen nur ein negatives Resultat konstatiert werdeu. Dass hier auch die Paraverbindung, deren Analoga sonst sehr leicht in Verbindungen mit Furfurol übergeführt werden konnten, unangegriffen blieb, das hat wohl in dem Einfluss des Naphtalinkerns seinen Grund.

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der kgl. Universität Erlangen unter Leitung des Herrn Professors Dr. Otto Fischer ausgeführt.

Für die freundliche Unterstützung durch Rat und Tat, die mir bei Ausführung dieser Arbeit Herr Prof. Dr. Fischer stets in wohlwollender Weise zuteil werden liess, sei auch an dieser Stelle nochmals ergebenst Dank gesagt.

Lebenslauf.

Andreas Balling, katholisch, bayerischer Staatsangehöriger, wurde zu Würzburg am 17. Dezember 1882 als Sohn des 1904 verstorbenen Baumeisters Joh. Georg Balling und seiner Ehefrau Agnes, geb. König, geboren. Nach Besuch der Volks- und Absolvierung der Realschule in Würzburg trat er in das Realgymnasium daselbst über, und erhielt dort 1903 das Reifezeugnis. Das Studium der Mathematik und der Ingenieurwissenschaften, denen er sich in den ersten zwei Semestern auf der Universität Würzburg und der technischen Hochschule München widmete, wurde bald mit dem der Chemie vertauscht. Während der folgenden Semester, von denen er fünf in Würzburg, eines in Kiel und drei in Erlangen war, arbeitete er bei den H. H. Professoren Dr. Tafel, bei dem er sein Verbandsexamen ablegte, Dr. Harries und Dr. Otto Fischer. Im Oktober 1908 bestand er in München das Lehramtsexamen aus der Chemie.